

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-289128

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl. B32B 1/08 B23K 26/00 B25H 7/04
 B32B 27/30 B32B 33/00 B41M 5/26
 C08J 7/00

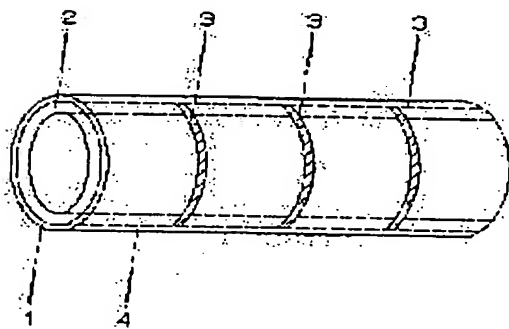
(21)Application number : 11-102854 (71)Applicant : NISSEI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1999 (72)Inventor : NAKANO MITSUKO

(54) MARKING TUBE MOLDED OBJECT AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a making tube molded object of high quality generating no irregularities on a marking display surface, having a fear of no abrasion or no contamination, generating no blurr on a colored part and excellent in chemical resistance.



SOLUTION: An outer resin layer 1 not containing a substance changed photochemically by laser beam and an inner resin layer 2 containing the substance changed photochemically by laser beam are provided and the substance changed photochemically by laser beam contained in the inner resin layer 2 is changed

to form a marking part 3 and the outer and inner resin layers 1, 2 are integrally formed so that no gap is present in the interface 4 between both layers.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-289128
(P2000-289128A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
B 3 2 B 1/08		B 3 2 B 1/08	B 2 H 1 1 1
B 2 3 K 26/00		B 2 3 K 26/00	B 4 E 0 6 8
B 2 5 H 7/04		B 2 5 H 7/04	E 4 F 0 7 3
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	D 4 F 1 0 0
33/00		33/00	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-102854
(22) 出願日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

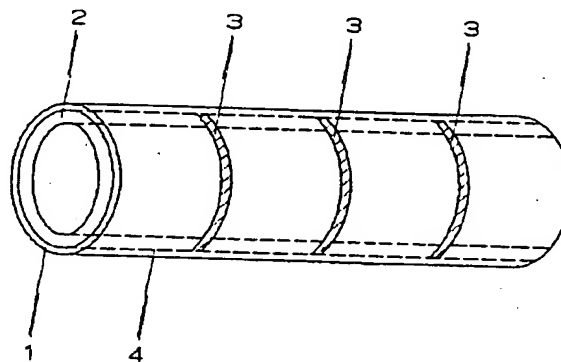
(71) 出願人 000226932
日星電気株式会社
静岡県浜松市大久保町1509番地
(72) 発明者 中野 光子
静岡県浜松市大久保町1509番地 日星電気
株式会社内
Fターム (参考) 2H111 HA14 HA23 HA32 HA35
4E068 AB00 CA01 DB10
4F073 AA01 AA14 BA16 BA46 BA52
BB03 CA46
4F100 AA17H AK01A AK01B AK18A
BA10A CA13B CA30B DA02
EH20 EJ52 GB46 JN28B
YY00A

(54) 【発明の名称】 マーキングチューブ成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マーキング表示面に凹凸ができず、摩耗、汚れ等の心配が無く、着色部のにじみがなく耐薬品性にも優れた高品質のマーキングチューブ成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 レーザー光により光化学的に変化する物質を含まない外層側樹脂層1及びレーザー光により光化学的に変化する物質を含む内層側樹脂層2を設け、内層側樹脂層2に含まれているレーザー光により光化学的に変化する物質を変化させてマーキング部3を形成するとともに、外層側樹脂層1と内層側樹脂層2とを両者間の界面4に間隙が存在しないよう一体に形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂層を外層側に、該物質を含む層を内層側に配置した少なくとも2層以上の樹脂層からなり、内層側の樹脂層に含まれている該物質が、レーザ光により光化学的に変化してマーキングが施されていると共に、該物質を含まない外層側の樹脂層と、該物質を含みマーキングが施された内層側の樹脂層とが、両者間に間隙を有すること無く一体に形成されていることを特徴とするマーキングチューブ成形体。

【請求項2】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含む前記樹脂層の内側に、更に該物質を含まない樹脂層が形成されていることを特徴とする請求項1記載のマーキングチューブ成形体。

【請求項3】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない外層側の樹脂層の厚さが、0.001mm～1.0mmであることを特徴とする請求項1又は2記載のマーキングチューブ成形体。

【請求項4】 樹脂層がフッ素樹脂からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1記載のマーキングチューブ成形体。

【請求項5】 フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項4記載のマーキングチューブ成形体。

【請求項6】 レーザ光により光化学的に変化する物質の含有量が、0.05重量%～10重量%である請求項1～5のいずれか1項記載のマーキングチューブ成形体。

【請求項7】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂とレーザ光により光化学的に変化する物質を含む樹脂とを、多軸押出し法により溶融押出しすることにより、前者が外層側、後者が内層側に配置され、両者が間隙を有すること無く一体に形成された2層以上の樹脂層からなるチューブを形成し、次いで、該チューブの外側からレーザ光を照射し、内層側の樹脂層に含まれている前記物質を光化学的に変化させて、マーキングを施すことを特徴とするマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項8】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂を、該物質を含む前記内層側樹脂層の内側にも溶融押出しして、少なくとも最内層と最外層がレーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂で構成された3層以上の樹脂層からなるチューブを形成することを特徴とする請求項7記載のマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項9】 樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項7又は8記載のマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項10】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンとレーザ光

により光化学的に変化する物質を含むポリテトラフルオロエチレンとを、前者を外層側、後者を内層側に配置して、ポリテトラフルオロエチレン粉体からなる予備成形品を作成し、これを押出し、焼成、冷却して、前者が外層側、後者が内層側に配置され、両者が間隙を有すること無く一体に形成された2層以上のポリテトラフルオロエチレン層からなるチューブを形成し、次いで、該チューブの外側からレーザ光を照射し、内層側のポリテトラフルオロエチレン層に含まれている前記物質を光化学的に変化させて、マーキングを施すことを特徴とするマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項11】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンを、該物質を含む前記内層側ポリテトラフルオロエチレンの内側にも配置して、ポリテトラフルオロエチレン粉体からなる予備成形品を作成し、少なくとも最内層と最外層がレーザ光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンで構成された3層以上のポリテトラフルオロエチレン層からなるチューブを形成することを特徴とする請求項10記載のマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項12】 レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない外層側の樹脂層の厚さが、0.001mm～1.0mmであることを特徴とする請求項7～11記載のマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項13】 レーザ光により光化学的に変化する物質の含有量が、0.05重量%～10重量%である請求項7～12のいずれか1項記載のマーキングチューブ成形体の製造方法。

【請求項14】 レーザ光がエキシマレーザである請求項7～13のいずれか1項記載のマーキングチューブ成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チューブに目盛り、文字、図形等をマーキングしたチューブ成形体及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、エキシマレーザ光の照射によるマーキングを施した多層マーキングチューブ成形体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】フッ素樹脂は、耐熱性、電気的特性などに優れているため、近年種々の用途に用いられており、撥油性、防汚性、耐薬品性にも優れているため、需要が急速に増加してきている。

これまで、フッ素樹脂を使用した被覆物若しくは電線においては、電圧定格、温度定格、品名等を表示するマーキングは、製品の表面にロール等によりインクを用いて印刷していた。このため、マーキングが不鮮明になったり、汚れ易く、摩耗に弱く、インクの経年変化による変

色、脱色等の問題が起っていた。フッ素樹脂では、こ
とさらに表面が不活性であるため、インクの付着性が悪
く、この傾向が顕著であった。

【0003】このような問題を解決するために、最近で
は、レーザー光を用いてマーキングする方法が用いられる
ようになってきており、例えば、母材に着色顔料を含有
させた材料に、該着色顔料に選択的に吸収される波長の
レーザー光を照射して、該着色顔料を母材から除去す
ることにより、レーザー光照射部を脱色させて、マー
キングする方法が提案されている（特開昭63-216
790号公報）。また、二酸化チタンを含有する白色の
ポリテトラフルオロエチレンが被覆されているワイヤ
に、エキシマレーザを照射して、二酸化チタンを黒色の
一酸化チタンに改質することによりマーキングすること
も知られている（日本ゴム協会誌、70, 315（19
97））。更に、酸化数が変わることによって色調が変
化する金属酸化物又は金属水酸化物を含むフッ素樹脂被
覆表面に、エキシマレーザを照射して、照射部の色を変
化させてマーキングを施すことも提案されている（特開
平6-100716号公報）。

【0004】一方、フッ素樹脂のうちでも、特にポリテ
トラフルオロエチレン（以下、PTFEと称する）は、
耐薬品性、可撓性、安全性に優れた諸特性を有している
ことから、一般的工業分野に限らず、半導体装置分野、
理化学分野、医療分野などへその用途先は広がっており、
例えば、腎石摘出用の拡張カテーテルに、XeCl
レーザでマーキングを施すことも通常行われている
（M. C. Gower等、Eximer Laser
s, SPIE, 1835, 133-142（199
2））。また、造影剤の浸透等を押さえ込む必要がある場
合には内層と外層からなる2層構造で用いられることも
多い。

【0005】この場合、外層のチューブに着色顔料、金
属酸化物、水酸化物などのレーザー光により光化学的に変
化する物質を添加してレーザー光を照射したのでは、マー
キング部の摩耗、汚れが生じたり、着色顔料、金属酸化
物、水酸化物などの添加物が外部に移行したりするとい
う問題が起り不適当である。一方、内層のチューブに
着色顔料、金属酸化物、水酸化物などのレーザー光により
光化学的に変化する物質を添加してレーザー光を照射し、
マーキングを施した後、その上に外層のチューブを被着
させる場合は、マーキング部が歪んで見え、鮮明に視認
することができず、また、後述するように、多層チュー
ブを形成後、チューブの外側からレーザー光を照射して内
層のチューブにマーキングを施す場合は、鮮明なマーキ
ングが得られないという問題が生ずる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来
技術の問題点を解消し、摩耗、汚れ、にじみ等の心配が

特開2000-289128

無く、耐久性、耐薬品性にも優れ、鮮明なマーキングが
得られる高品質のマーキングチューブ成形体及びその製
造方法を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題
を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、2層以上の多層チ
ューブにおいて、内層のチューブに着色顔料、金属酸化
物、水酸化物などのレーザー光により光化学的に変化する
物質を添加してレーザー光を照射し、マーキングを施した
後、その上に外層のチューブを被着させた場合、マーキ
ング部が歪んで見え、鮮明に視認することができない原
因は、内層と外層との間に間隙が生じ、反射光が屈折す
ることにより、2層以上の多層チューブにおいて、内層
のチューブに着色顔料、金属酸化物、水酸化物などのレ
ーザ光により光化学的に変化する物質を添加してレーザ
光を照射した場合に、鮮明なマーキングが得られない原
因は、内層と外層との間に間隙が生じ、レーザー光の散乱
によるにじみが生じることによることを究明し、レーザ
光により光化学的に変化する物質を含まない外層側の樹
脂層と、該物質を含む内層側の樹脂層とを、両者間に間
隙が存在しないように一体に形成すればよいことを見出
し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明によれば、(1) レーザ光に
より光化学的に変化する物質を含まない樹脂層を外層側
に、該物質を含む層を内層側に配置した少なくとも2層
以上の樹脂層からなり、内層側の樹脂層に含まれている
該物質が、レーザー光により光化学的に変化してマーキ
ングが施されていると共に、該物質を含まない外層側の樹
脂層と、該物質を含みマーキングが施された内層側の樹
脂層とが、両者間に間隙を有すること無く一体に形成さ
れていることを特徴とするマーキングチューブ成形体、
(2) レーザ光により光化学的に変化する物質を含む前
記樹脂層の内側に、更に該物質を含まない樹脂層が形成
されていることを特徴とする上記(1)記載のマーキ
ングチューブ成形体、(3) レーザ光により光化学的に変
化する物質を含まない外層側の樹脂層の厚さが、0.0
01mm～1.0mmであることを特徴とする上記

(1)又は(2)記載のマーキングチューブ成形体、
(4) 樹脂層がフッ素樹脂からなることを特徴とする上
記(1)～(3)に記載のマーキングチューブ成形体、
(5) フッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレンである
ことを特徴とする上記(4)記載のマーキングチューブ
成形体、(6) レーザ光により光化学的に変化する物質
の含有量が、0.05重量%～10重量%である上記
(1)～(5)に項記載のマーキングチューブ成形体、
(7) レーザ光により光化学的に変化する物質を含ま
ない樹脂とレーザー光により光化学的に変化する物質を含む
樹脂とを、多軸押出し法により溶融押出しすることによ
り、前者が外層側、後者が内層側に配置され、両者が間
隙を有すること無く一体に形成された2層以上の樹脂層

からなるチューブを形成し、次いで、該チューブの外側からレーザ光を照射し、内層側の樹脂層に含まれている前記物質を光化学的に変化させて、マーキングを施すことを特徴とするマーキングチューブ成形体の製造方法、

(8) レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂を、該物質を含む前記内層側樹脂層の内側にも溶融押出して、少なくとも最内層と最外層がレーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂で構成された3層以上の樹脂層からなるチューブを形成することを特徴とする上記(7)記載のマーキングチューブ成形体の製造方法、(9) 樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする上記7又は8記載のマーキングチューブ成形体の製造方法、(10) レーザ光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンとレーザ光により光化学的に変化する物質を含むポリテトラフルオロエチレンとを、前者を外層側、後者を内層側に配置して、ポリテトラフルオロエチレン粉体からなる予備成形品を作成し、これを押出し、焼成、冷却して、前者が外層側、後者が内層側に配置され、両者が間隙を有すること無く一体に形成された2層以上のポリテトラフルオロエチレン層からなるチューブを形成し、次いで、該チューブの外側からレーザ光を照射し、内層側のポリテトラフルオロエチレン層に含まれている前記物質を光化学的に変化させて、マーキングを施すことを特徴とするマーキングチューブ成形体の製造方法、(11) レーザ光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンを、該物質を含む前記内層側ポリテトラフルオロエチレンの内側にも配置して、ポリテトラフルオロエチレン粉体からなる予備成形品を作成し、少なくとも最内層と最外層がレーザ光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンで構成された3層以上のポリテトラフルオロエチレン層からなるチューブを形成することを特徴とする上記(10)記載のマーキングチューブ成形体の製造方法、(12) レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない外層側の樹脂層の厚さが、0.001mm~1.0mmであることを特徴とする上記(7)~(11)に記載のマーキングチューブ成形体の製造方法、(13) レーザ光により光化学的に変化する物質の含有量が、0.05重量%~10重量%である上記(7)~(12)に記載のマーキングチューブ成形体の製造方法、及び(14) レーザ光がエキシマレーザである上記(7)~(13)に記載のマーキングチューブ成形体の製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のチューブ成形体は、レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂層を外層側に、該物質を含む層を内層側に配置した少なくとも2層以上の樹脂層から構成されている。これらの樹脂層を形成する樹脂としては、例えば、シリコーンゴム、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂な

どが挙げられるが、なかでも、耐摩耗性、耐薬品性に優れている点でフッ素樹脂が好ましい。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)などを用いることができるが、特にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が好ましい。これらの樹脂層は、同一の樹脂で構成してもよく、異なる種類の樹脂の組み合わせで構成してもよい。層間に間隙を形成させることなく一体化するうえでは、同一の樹脂で構成するのが好ましい。

【0010】また、本発明においては、外層側の樹脂層には、着色顔料、金属酸化物、水酸化物などのレーザ光により光化学的に変化する物質が含まれてはならない。これらの物質が外層側の樹脂層に含まれていると、マーキング部の摩耗、汚れが起こり易い。本発明では、これらのレーザ光により光化学的に変化する物質は、内層側の樹脂層に含まれており、外層側の樹脂層での保護によってマーキング部の摩耗、汚れが防止される。

【0011】レーザ光により光化学的に変化する物質を含まないこの外層側の樹脂層の厚さは、マーキング部の保護、レーザ光により光化学的に変化する物質の外部への移行阻止などの点で、0.001mm~1.0mmであることが好ましく、後述するように、多層チューブを形成後、チューブの外側からレーザ光を照射して内層側の樹脂層にマーキングを施す際のレーザ光の吸収減衰を考慮すると、0.3mm以下であることが好ましい。

【0012】内層側の樹脂層に含まれている着色顔料、金属酸化物、水酸化物などのレーザ光により光化学的に変化する物質は、レーザ光により光化学的な変化を受けて、目盛り、文字、図形等のマーキングが施される。本発明で用いられるレーザ光により光化学的に変化する物質としては、例えば、無機系のものとしては、クロム、マンガ、コバルト、カーボン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、群青、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、コバルト・アルミの複合酸化物、コバルト・アルミ・クロムの複合酸化物、黄鉛・コバルト・亜鉛・チタンの複合酸化物、コバルト・ニッケル・亜鉛・チタンの複合酸化物、クロム酸鉛・硫酸鉛の混晶、クロム酸鉛・モリブデン酸鉛・硫酸鉛の混晶などが挙げられ、有機系のものとしては、ベリレンレッド、フタロシアニンブルー、アンスラキノン、キナクリドンレッド、縮合アゾ系顔料、ポリアリキルアルケニルシロキサンなどが挙げられる。これらの物質は、添加する樹脂層の種類、使用するレーザ光の種類、希望するチューブ成形体の色などに応じて、適宜選択して使用される。内層側樹脂層に含まれるこれらの物質の含有量は、0.05重量%~10重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1重量%~1重量%である。

【0013】これらの物質に照射されるレーザー光としては、該物質が光化学的に変化して、マーキングが施されるもので、かつ、チューブ樹脂層に悪影響を及ぼさないものであれば、特に限定されないが、なかでも、エキシマレーザー光が好ましく用いられる。照射するエキシマレーザー光の波長としては、150nm～400nmの紫外線域のレーザー光が好ましい。エキシマレーザー光の種類としては、KrFレーザー光、ArFレーザー光、XeFレーザー光又はXeClレーザー光等が挙げられるが、KrFレーザー光が特に好ましい。

【0014】更に、本発明においては、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まない外層側の樹脂層と、該物質を含みマーキングが施された内層側の樹脂層とが、両者間に間隙を有すること無く一体に形成されることが必要である。両者間に間隙があると、内層のチューブにレーザー光により光化学的に変化する物質を添加してレーザー光を照射し、マーキングを施した後、その上に外層のチューブを被着させた場合、反射光が屈折してマーキング部が歪んで見え、鮮明に視認することができず、内層のチューブにレーザー光により光化学的に変化する物質を添加してレーザー光を照射した場合には、レーザー光の散乱によるじみが生じ、鮮明なマーキングが得られない。

【0015】図1は、本発明のマーキングチューブ成形体の一例を示す斜視図であり、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まない外層側樹脂層1と、該物質を含む内層側樹脂層2とからなる2層構造のチューブ成形体であり、内層側樹脂層2に含まれている該物質が、レーザー光により光化学的に変化してマーキング部3が形成されている。外層側樹脂層1と内層側樹脂層2との界面4には、間隙が無く、両層1、2は一体に形成されている。外層側樹脂層1と内層側樹脂層2とは、必用に応じて、それぞれ更に複数の樹脂層で構成されていてもよい。

【0016】図2は、本発明のマーキングチューブ成形体の他の例を示す斜視図であり、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まない外層側樹脂層1と、該物質を含む内層側樹脂層2と、該内層側樹脂層2の内側に、更に該物質を含まない最内層樹脂層5が形成されている3層構造のチューブ成形体であり、内層側樹脂層2に含まれている該物質が、レーザー光により光化学的に変化してマーキング部3が形成されている。外層側樹脂層1と内層側樹脂層2との界面4には、間隙が無く、両層1、2は一体に形成されている。最内層樹脂層5も、樹脂層1、2と一体に形成されていることが望ましいが、場合によっては別体に形成してもよい。外層側樹脂層1、内層側樹脂層2、最内層樹脂層5は、必用に応じて、それぞれ更に複数の樹脂層で構成されていてもよい。内層側樹脂層2の内側に形成した最内層樹脂層5は、チューブ成形体内を通過する物質に対して、マーキング部3を保

護し、レーザー光により光化学的に変化する物質の移行を阻止するためのものであり、外層側樹脂層と同程度の厚さを有すればよい。

【0017】このような本発明のマーキングチューブ成形体を製造する方法としては、例えば、レーザー光により光化学的に変化する物質を含む樹脂チューブにレーザー光を照射して、該物質を光化学的に変化させ、所定のマーキングを施した後、その上（及び内面）に該物質を含まない樹脂をコーティングして、間隙が生じないように加熱溶着させる方法、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂と該物質を含む樹脂とを、多軸押出法により溶融押出することにより、前者が外層側、後者が内層側に配置され、両者が間隙を有すること無く一体に形成された2層以上の樹脂層からなるチューブを形成し、次いで、該チューブの外側からレーザー光を照射し、内層側の樹脂層に含まれている前記物質を光化学的に変化させて、マーキングを施す方法（図2に示すような、少なくとも最内層と最外層がレーザー光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂で構成された3層以上の樹脂層からなるチューブ成形体の場合は、更に、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂を、該物質を含む前記内層側樹脂層の内側にも溶融押出する方法）などが挙げられる。特にポリテトラフルオロエチレン以外のフッ素樹脂からなるチューブ成形体を製造する場合は、製造工程を短縮し、コストダウンを図ることが可能で、しかも本発明の目的を達成することから、後者の方法が好適に用いられる。その他、タンデム（連続）押出成形あるいは予熱押出成形なども用いることができる。

【0018】また、ポリテトラフルオロエチレンの場合は、溶融押出しが困難なため、粉体を予備成形し、この予備成形品を加圧して押出機から押出し、焼成、冷却してチューブ成形体を製造することが行われるが、本発明では、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンと該物質を含むポリテトラフルオロエチレンとを、前者を外層側、後者を内層側に配置して、ポリテトラフルオロエチレン粉体からなる予備成形品を作成し（図2に示すような、少なくとも最内層と最外層がレーザー光により光化学的に変化する物質を含まないポリテトラフルオロエチレンで構成された3層以上のポリテトラフルオロエチレン層からなるチューブ成形体の場合は、更に、該物質を含まないポリテトラフルオロエチレンを、該物質を含む前記内層側ポリテトラフルオロエチレンの内側にも配置して、3層以上のポリテトラフルオロエチレン粉体からなる予備成形品を作成し）、これを押出し、焼成、冷却して、前者が外層側、後者が内層側に配置され、両者が間隙を有すること無く一体に形成された2層以上（図2に示すようなチューブ成形体の場合は3層以上）のポリテトラフルオロエ

チレン層からなるチューブを形成し、次いで、該チューブの外側からレーザー光を照射し、内層側のポリテトラフルオロエチレン層に含まれている前記物質を光化学的に変化させて、マーキングを施す方法が好適に用いられる。このように、粉体の予備成形の段階で多層構造にしておくと、内層用のポリテトラフルオロエチレン粉体を単独で予備成形して押出し、その後で、外層用のポリテトラフルオロエチレン粉体を単独で予備成形して、内層チューブ上に押出す方法に比較して、層間の密着性が大幅に向上し、層間に間隙が形成されず一体化されるので好ましい。

【0019】これらの多層チューブの製造方法においては、特にレーザー光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂層と該物質を含む樹脂層とが、間隙を有すること無く一体に形成されるように、十分に加熱融着させることが肝要である。本発明においては、内層チューブに含まれるレーザー光により光化学的に変化する物質が、レーザー光の照射により光化学的に変化して、着色、変色、脱色することを利用して、マーキングを施すものであり、そのためには、レーザー光により光化学的に変化する物質が、その物質の種類、レーザー光の種類、照射量などに応じて所定量含有されていることが必要である。なお、レーザー光の照射エネルギーは、チューブのサイズにもよるが、十分な明瞭度を確保するうえで、 $1.6 \text{ J/cm}^2 \text{ p.l.s} \sim 10 \text{ J/cm}^2 \text{ p.l.s}$ が好ましい。マーキングの方法としては、表示パターン用のマスクを用いたり、レーザー光の照射方向を走査させる方法が挙げられる。レーザー光の照射によって、照射部のレーザー光により光化学的に変化する物質が、光化学的に変化して、照射前の元の物質による地の色から灰白色～黒色の無彩色のマーキング部が形成される。また、レーザー光により光化学的に変化する物質の種類により多少マーキングの濃さが異なる。このため、樹脂に含有されるレーザー光により光化学的に変化する物質の種類及び希望するマーキング部の濃さに応じて、レーザー光の照射強度を変える。なお、図1及び2には、第2層目の樹脂層（内層側樹脂層）に3つの帯状マーキングを施した例を示しているが、マーキングはこれに限定されることなく、文字、図形等各種のマーキングが可能である。

【0020】

【実施例】（実施例1）まず、レーザー光により光化学的に変化する物質として、酸化コバルト（コバルト系青色顔料）を1.0重量%含有するポリテトラフルオロエチレン粉末を内層側に、ポリテトラフルオロエチレンのみからなる粉末を外層側に配して、押し固め、外径80mm、内径45mm、外層厚さ5.5mm、内層厚さ12mmの2層中空予備成形体を作成した。次いで、この予備成形体をチューブ押出成形機で押出し、100℃で乾燥した後、引き続き400℃で焼成して、外径1.8mm、内径1.2mm、外層厚さ0.1mm、内層厚さ

0.2mmの2層チューブを作成した。この2層チューブは、外層と内層とが熱融着により完全に一体化されており、両層間に間隙は全く認められなかった。次に、この2層チューブの表面に、波長300nmのKrFレーザー光を帯状に3箇所照射した。レーザー光の照射エネルギーは $10 \text{ J/cm}^2 \text{ p.l.s}$ とし、ショット数は5とした。その結果、内層に、青色の地の色に対して灰黒色の鮮明なマーキングが施され、図1に示すような2層マーキングチューブ成形体が得られた。レーザー光照射に伴うチューブ内外層のダメージは認められず、更に、レーザー光により光化学的に変化する物質を含む内層及びマーキング部が透明なポリテトラフルオロエチレンのみからなる透明な外層で被覆保護されているので、耐久性、耐薬品性及び安全性にも優れており、薬品用流路体チューブや半導体分野での純水の流路体などとしても好適であった。

【0021】（比較例1）実施例1において、チューブ押出成形機で押出された2層チューブの焼成温度を350℃に下げたところ、外層と内層との熱融着が不完全になり、両層間に間隙が生じ、レーザー光の散乱によるじみが生じ、鮮明なマーキングが得られなかった。

【0022】（実施例2）実施例1において、2層中空予備成形体の内層の内側に、更に、最内層として、ポリテトラフルオロエチレンのみからなる粉末を配し、外径80mm、内径45mm、外層厚さ5.5mm、内層厚さ6mm、最内層厚さ6mmの3層中空予備成形体を作成した。それ以降は、実施例1と同様にして処理し、外径1.8mm、内径1.2mm、外層厚さ0.1mm、内層厚さ0.1mm、最内層厚さ0.1mmの3層チューブを作製した。この3層チューブは、外層と内層とが熱融着により完全に一体化されており、両層間に間隙は全く認められなかった。実施例1と同様にしてレーザー光を照射したところ、内層に、青色の地の色に対して灰黒色の鮮明なマーキングが施され、図2に示すような3層マーキングチューブ成形体が得られた。レーザー光照射に伴うチューブ各層のダメージは認められず、更に、レーザー光により光化学的に変化する物質を含む内層及びマーキング部が透明なポリテトラフルオロエチレンのみからなる透明な外層及び最内層で被覆保護されているので、耐久性、耐薬品性及び安全性にも優れており、薬品用流路体チューブや半導体分野での純水の流路体などとしても好適であった。

【0023】（実施例3）2軸押出成形機を用いて、レーザー光により光化学的に変化する物質を含まないテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体が外層に、レーザー光により光化学的に変化する物質としてセレン化カドミウム（赤色顔料）を1.0重量%含有するテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体が内層になるように、400℃で押出して、外径3.2mm、内径1.2mm、外層厚

(7)

11
さ0.2mm、内層厚さ0.8mmの2層チューブを作
成した。この2層チューブは、外層と内層とが熱融着に
より完全に一体化されており、両層間に間隙は全く認め
られなかった。実施例1と同様にしてレーザ光を照射し
たところ、内層に、赤色の地の色に対して灰黒色の明瞭
なマーキングが施され、図1に示すような2層マーキン
グチューブ成形体が得られた。レーザ光照射に伴うチュ
ーブ内外層のダメージは認められず、更に、レーザ光に
より光化学的に変化する物質を含む内層及びマーキング
部が透明なテトラフルオロエチレン-パーフルオロアル
10 コキシエチレン共重合体のみからなる透明な外層で被覆
保護されているので、耐久性、耐薬品性及び安全性にも
優れており、薬品用流路体チューブや半導体分野での純
水の流路体などとしても好適であった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂
層を外層側に、該物質を含む層を内層側に配置した少な
くとも2層以上の樹脂層からなり、外層側の樹脂層と内
層側の樹脂層とが、両者間に間隙を有すること無く一体*20

*に形成されていると共に、内層側の樹脂層に含まれてい
る該物質が、レーザ光により光化学的に変化してマーキ
ングが施されているので、内層の表面に鮮明なマーキン
グ部を形成することができる。また、レーザ光により光
化学的に変化する物質を含む樹脂層及びマーキング部が
レーザ光により光化学的に変化する物質を含まない樹脂
層で被覆保護されているので、耐久性、耐薬品性及び安
全性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

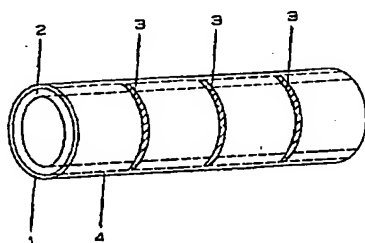
【図1】本発明のマーキングチューブ成形体の一例を示
す斜視図である。

【図2】本発明のマーキングチューブ成形体の他の例を
示す斜視図である。

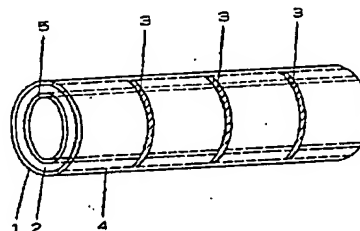
【符号の説明】

- 1 外層側樹脂層
- 2 内層側樹脂層
- 3 マーキング部
- 4 外層側樹脂層と内層側樹脂層との界面
- 5 最内層樹脂層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.:

B41M 5/26

C08J 7/00

識別記号

CEW

302

F1

C08J 7/00

B41M 5/26

ターマコード(参考)

CEW

302

S

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.